

漏水に伴うコンクリート中のカルシウム溶出現象の分析（２）  
—カルシウム溶出速度の長期予測の検討—

金沢工業大学大学院 学生員○普照 遥\*1  
金沢工業大学 正会員 木村 定雄\*1  
金沢工業大学 正会員 大嶋 俊一\*2  
佐藤工業株式会社 正会員 弘光 太郎\*3

1. はじめに

現在、供用40年を超える山岳トンネルのほとんどが矢板工法で施工されたものである。矢板工法で施工されたトンネルの覆工コンクリートの目地部では、施工の影響や経年劣化によるひび割れが多くみられる。また、ひび割れ部では漏水を伴う場合が多いという特徴がある。長期的に漏水が伴うと、ひび割れ部からカルシウム（Ca<sup>2+</sup>）が溶出し、その部位が脆弱化する<sup>1)</sup>。しかしながら、カルシウム溶出現象を定量的に評価する手法は確立されていない実情にある。

そこで、筆者らは、Ca<sup>2+</sup>溶出の定量的な分析手法として、キレート滴定をとり上げ、その有効性を検討してきている<sup>2)</sup>。

本報告はキレート滴定を用いた手法による分析結果を用いて、長期的なカルシウム溶出特性の予測を試行した結果について述べたものである。

2. 実験概要

(1) 供試体の概要

実験に用いた試料は、W/Cが50%のセメントペーストとした。供試体を割裂することによって成形される割裂面を試験面とし、この試料をイオン交換水中に浸漬させることで、試験面の漏水現象をモデル化した。また、表1に示すように、試料はAとBの2種類を作製した。試料Aと試料Bの相違点は、前置き期間と試験面の面積である。試料の打設から浸漬までの期間を前置き期間として、試料Aでは3日および7日の2種類、試料Bでは3日、7日および28日の3種類を実験ケースとした。また、試料Aと試料Bの試験面の面積比の平均は、試料Aが試料Bに対して0.69である。

(2) キレート滴定

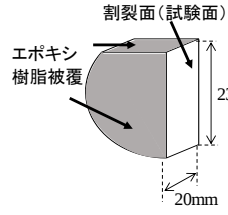
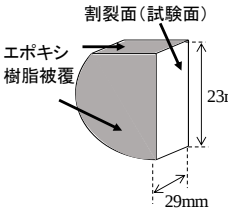
試料は、1ℓのイオン交換水が入った容器にそれぞれ6つ

キーワード 山岳トンネル、覆工コンクリート、材質劣化、カルシウム溶出、水和反応、キレート滴定

連絡先 \*1:〒924-0838 石川県白山市八束穂 3-1 地域防災環境科学研究所 TEL:076-274-7009 FAX:076-274-7102  
\*2:〒924-0838 石川県白山市八束穂 3-1 高度材料科学研究開発センター・生活環境研究所 TEL:076-274-9266  
FAX : 076-274-9251

\*3:〒243-0123 神奈川県厚木市森の里青山 14-10 技術研究所 TEL:046-270-3091 FAX:046-270-3093

表1 試料AとBの形状寸法

| 試料名     | 試料A                                                                                | 試料B                                                                                 |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 前置き期間   | 3日, 7日                                                                             | 3日, 7日, 28日                                                                         |
| 試料の断面寸法 |  |  |

浸漬した。その浸漬させた試料水を用いて経時的にキレート滴定を行った。キレート滴定による手法は、試料を浸漬した試料水に滴定液（EDTA 溶液）を滴下することで、試料水中に溶出するカルシウム量を定量的に測定するものである<sup>2)</sup>。

3. カルシウム溶出の分析結果とその考察

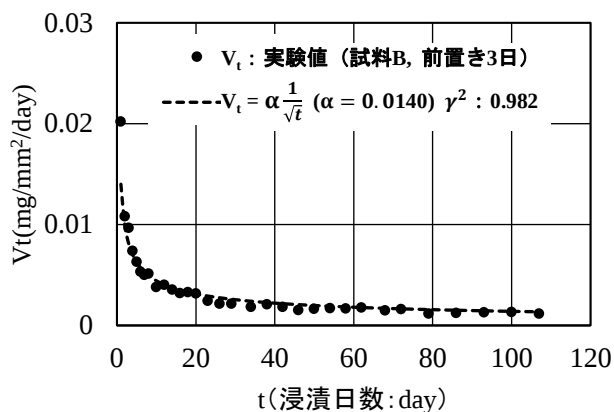
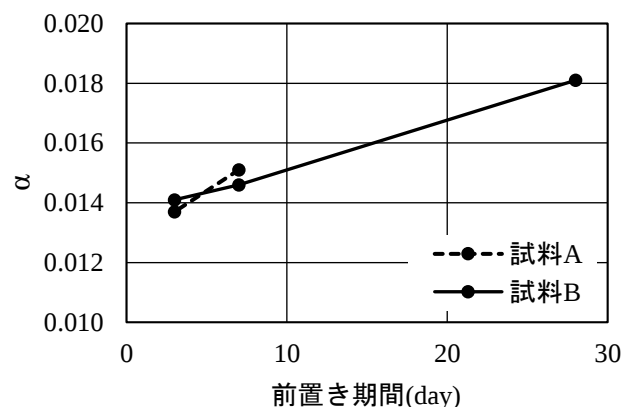
キレート滴定によって算出された累計Ca<sup>2+</sup>溶出量から溶出速度を求めた。図1は式(1)によって近似した溶出速度の経時変化の一例を示したものである。式(1)はカルシウム溶出の長期的な溶出速度を算定するために仮定した近似式である。

$$V_t = \alpha \frac{1}{\sqrt{t}} \tag{1}$$

V<sub>t</sub> : 溶出速度(mg/mm<sup>2</sup>/day)  
α : キレート滴定から定まる定数  
t : 経過日数(day)

図1は、試料Bの前置き3日のみを示しており、これを含めた5つすべてのケースで、溶出速度の近似式の相関係数は0.97以上であった。

また、近似式中の定数αは1/√t則の定数であり、ケース

図1 Ca<sup>2+</sup>溶出速度の経時変化と近似曲線図2 Ca<sup>2+</sup>溶出速度の近似式中の定数α

によってその値が異なる。図2は5つのケースのα値を示したものである。図2をみると、前置き期間が長くなるほど、αが大きくなる傾向がある。これは、若材齢となる前置き期間における水和反応の進行度の違いが影響していると考えられる。前置き期間が28日の試料は、前置き期間が3日と7日の試料と比較すると、生成されているCa(OH)<sub>2</sub>の量が多いため、α値が大きくなると考えられる。図3は、セメントクリンカー化合物と水和反応で生成される水和生成物を示したものである。これより、Ca(OH)<sub>2</sub>が生成され、Ca<sup>2+</sup>の溶出量が多くなり、溶出速度が大きくなると考えられる。

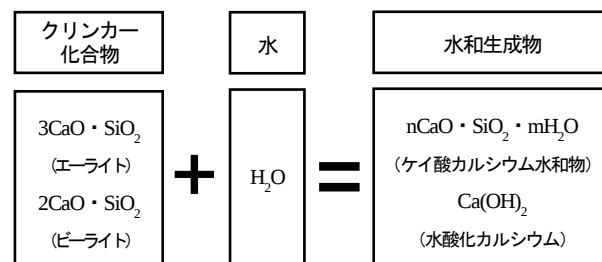


図3 セメントの主な水和生成物

図4は、式(1)を用いて400日後までの溶出速度を算定したものである。ここで、浸漬日数が28日、60日および120日の平均溶出速度を求め、その溶出速度が長期的に一定であると仮定して算定される、1年後、10年後、50年後、100年後の累計Ca<sup>2+</sup>溶出量の予測値を表2に示す。120日目の溶出速度は28日目の溶出速度の半分である。120日における水和反応は、クリンカー化合物のC<sub>3</sub>Sの水和反応率が90%、C<sub>2</sub>Sの水和反応率がおよそ80%になる段階である<sup>3)</sup>。これは、水和反応が概ね終結する段階であるといえる。したがって、120日経過後はC-S-Hの溶解反応が主になっていくと考えられる。この段階の溶出量は明確にはできないが、1mm<sup>2</sup>あたりおよそ0.0014mg/dayであると仮定すると、100年後には少なくともおよそ50mg/dayのCa<sup>2+</sup>が溶出すると考えられる。

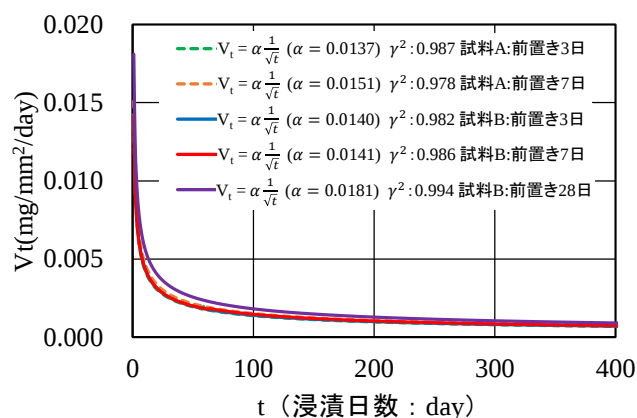


図4 カルシウム溶出速度の長期予測

表2 長期的な溶出量の予測値

|                                   |                  | 累計Ca <sup>2+</sup> 溶出量の予測値(mg/mm <sup>2</sup> ) |        |        |         |
|-----------------------------------|------------------|-------------------------------------------------|--------|--------|---------|
|                                   |                  | 1年                                              | 10年    | 50年    | 100年    |
| 溶出速度<br>(mg/mm <sup>2</sup> /day) | 0.0028<br>(28日)  | 1.035                                           | 10.347 | 51.734 | 103.468 |
|                                   | 0.0019<br>(60日)  | 0.707                                           | 7.068  | 35.341 | 70.682  |
|                                   | 0.0014<br>(120日) | 0.500                                           | 4.998  | 24.990 | 49.980  |

#### 参考文献

- 辻本剛士, 木村定雄: トンネル覆工コンクリート中の水酸化カルシウムの溶脱に関する一考察, 土木学会第66回年次学術講演会, V-165, 2011.9.
- 普照遥, 木村定雄, 大嶋俊一: トンネル覆工コンクリートの漏水に伴うカルシウム溶出現象の解明, 地下空間シンポジウム論文・報告集, 第25巻, 土木学会, A2-1, 2020.1.24
- 村田二郎, 岩崎訓明, 児玉和巳: コンクリートの科学と技術, 山海堂, p.4, 1996.3.10

#### 4. まとめ

セメント水和物が生成される初期段階におけるCa<sup>2+</sup>溶出速度から長期的なCa<sup>2+</sup>溶出量を推定した。

今回は、試料から溶出するCa<sup>2+</sup>の分析結果を用いた。今後、試料に残留するCa量およびSi量の分析を実施する予定である。